

POWERED BY Dialog

**Thermoplastic resin compsn. of good coatability and high flexibility - consisting of functional gp.-contg. polymer comprising specific segments, polyolefin, plasticiser and filler**  
**Patent Assignee: KURARAY CO LTD**

**Patent Family**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 7118492	A	19950509	JP 93285778	A	19931021	199527	B
JP 3400045	B2	20030428	JP 93285778	A	19931021	200330	

**Priority Applications (Number Kind Date): JP 93285778 A ( 19931021)**

**Patent Details**

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
JP 7118492	A		8	C08L-053/02	
JP 3400045	B2		7	C08L-053/02	Previous Publ. patent JP 7118492

**Abstract:**

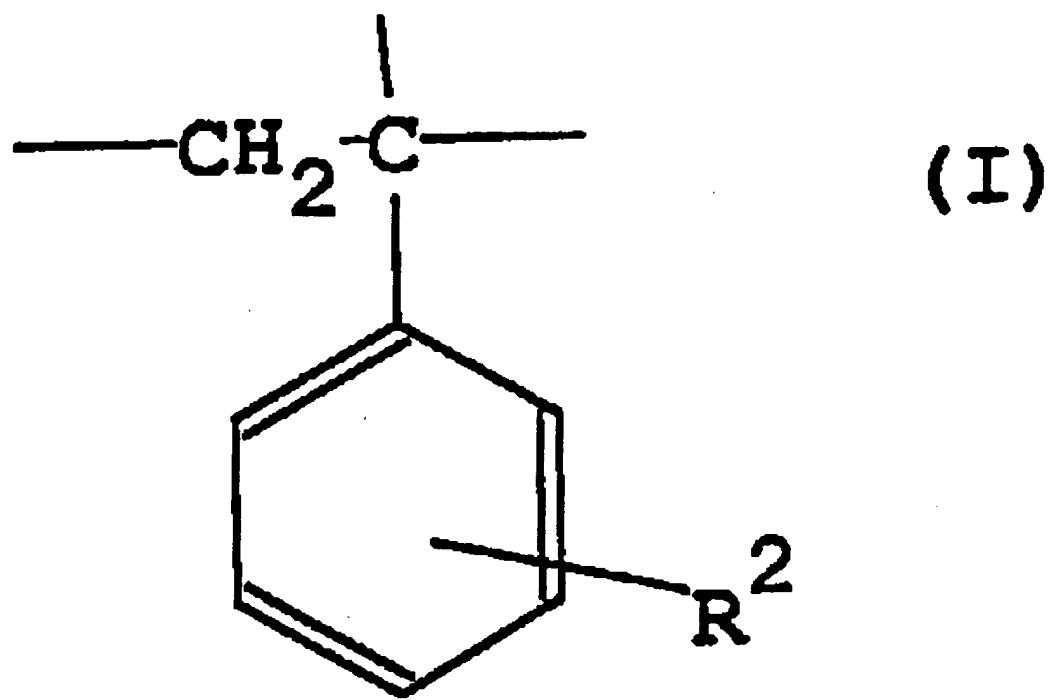
JP 7118492 A

The thermoplastic resin compsn. consists of 100 pts.wt. of (a) a functional gp.- contg. polymer which consists of a segment having at least one of structural units shown by formulae (I) and -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- (II), and a segment having at least one of structural units of formulae -CH<sub>2</sub>-CHR<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- (3), -CH<sub>2</sub>-CHR<sub>4</sub>- (4) and -CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- (5), having an average of 0.6 or more structural unit shown by formula -CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>-CR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>-OH (6) at one or both terminals of molecular chain and has a number average molecular weight of 5,000- 500,000, 5-400 pts.wt. of (B) a polyolefin, 0-1,000 pts.wt. of (C) a plasticiser and 0-300 pts.wt. of (D) a filler. (C) Includes hydrocarbon oil, vegetable oil, phosphoric ester and liquid paraffin. (D) Includes calcium carbonate, clay, titanium dioxide, silica, carbon black, aluminium hydroxide, magnesium hydroxide, decabromophenyloxide, etc.

**ADVANTAGE -** The thermoplastic resin compsn. has good coatability, high flexibility and mechanical strength and good processability.

Dwg.0/0

R<sup>1</sup>



Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 10302749

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-118492

(43)公開日 平成7年(1995)5月9日

(51)Int.Cl.  
C 08 L 53/02  
23/00

識別記号  
LLY  
LCN

序内整理番号  
F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全8頁)

(21)出願番号

特願平5-285778

(22)出願日

平成5年(1993)10月21日

(71)出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72)発明者 石浦 一成

茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会

社クラレ内

(72)発明者 高松 秀雄

茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会

社クラレ内

(72)発明者 木下 敏

茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会

社クラレ内

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 接着性、塗装性、経済性、柔軟性、力学強度等に優れた特性を有する成形品が得られ、かつ、加工適性の良好な熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【構成】 官能基含有ポリマー、ポリオレフィン、可塑剤、充填剤からなる熱可塑性樹脂組成物。

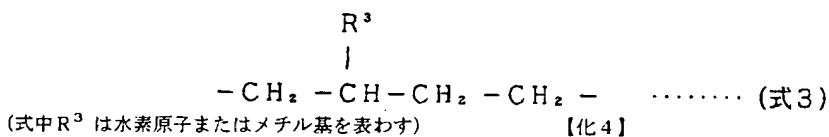
## 【特許請求の範囲】

(a) 式1



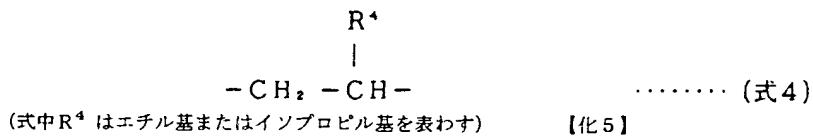
(式中  $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ水素原子またはメチル基を表わす) で示される構造単位と式2

で示される構造単位のうち  $CH_2$  及び  $CH_2$  の構造単位を持つ部分と、式3、式4及び式5



(式中  $R^3$  は水素原子またはメチル基を表わす)

【化4】



(式中  $R^4$  はエチル基またはイソプロピル基を表わす)

【化6】



で示される構造単位のうちの少なくとも1つの構造単位を持つ部分から構成され、かつ、その分子鎖の片末端あるいは両末端に、式6

【化6】



(式中  $R^5$  は水素原子またはメチル基を、 $R^6$  は水素原子またはメチル基を、 $R^7$  は水素原子またはメチル基を、 $R^8$  は水素原子、メチル基またはイソプロピル基を表わす) で示される構造単位を1分子当たり平均0.6個以上有している数平均分子量5,000~500,000の官能基含有ポリマー……100重量部

(b) ポリオレフィン……5~400重量部

(c) 可塑剤……0~1000重量部

(d) 充填剤……0~300重量部

からなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、接着性、塗装性、経済性、柔軟性、力学強度等に優れた特性を有する成形品が得られ、かつ、加工適性の良好な熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、熱可塑性樹脂による成形品は、各種の自動車部品、家電製品部品、玩具、スポーツ用品、日用品などに広く使用されている。なかでもポリプロピレンに代表されるポリオレフィンは、その物性が良好であり、かつ廉価に供給されることから、広範囲の成形品に成形されている。

【0003】一方、熱可塑性樹脂と同等の作業性を有す

るゴムとして、熱可塑性エラストマーが知られており、ポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリウレタン系、ポリエステル系などの熱可塑性エラストマーが開発されている。

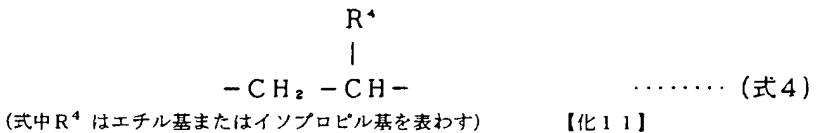
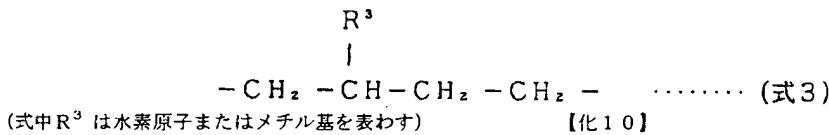
【0004】ユーザーの多様なニーズに応えるために、熱可塑性樹脂と熱可塑性エラストマーとを種々組み合った熱可塑性樹脂組成物が検討されている。

【0005】特に、ポリオレフィンとポリスチレン系熱可塑性エラストマーやポリオレフィン系熱可塑性エラストマートとの熱可塑性樹脂組成物の検討も盛んに行われているが、これらの熱可塑性樹脂組成物による成形体は、



(式中  $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ水素原子またはメチル基を表す) で示される構造単位と式 2

で示される構造単位のうちの少なくとも 1 つの構造単位を持つ部分と、式 3、式 4 及び式 5



で示される構造単位のうちの少なくとも 1 つの構造単位を持つ部分から構成され、かつ、その分子鎖の片末端あるいは両末端に、式 6

【化 12】



(式中  $R^5$  は水素原子またはメチル基を、 $R^6$  は水素原子またはメチル基を、 $R^7$  は水素原子またはメチル基を、 $R^8$  は水素原子、メチル基またはイソプロピル基を

表す) で示される構造単位を 1 分子当たり平均 0.6 個以上有している数平均分子量 5,000 ~ 500,000 の官能基含有ポリマー……100 重量部

- (b) ポリオレフィン……5～400重量部  
(c) 可塑剤……0～1000重量部  
(d) 充填剤……0～300重量部
- の熱可塑性樹脂組成物とすることにより、前述の課題を解決するものである。

【0008】以下、本発明の熱可塑性樹脂組成物について、詳細に説明する。

【0009】まず、本発明の熱可塑性樹脂組成物に使用される(a)成分の基本骨格をなす構造単位、すなわち官能基含有ポリマーの基本骨格をなす構造単位は、前記式1及び式2で示される構造単位のうちの少なくとも1つの構造単位を持つ部分と、式3、式4及び式5で示される構造単位のうちの少なくとも1つの構造単位を持つ部分とからなる。

【0010】これらの構造単位は、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ブタジエン、イソブレンなどの共重合体のジエン部分の水添物、あるいはイソブチレンとの共重合体から構成される。

【0011】例えば式1において $R^1$ 、 $R^2$ が水素原子であるときの構造単位はスチレン重合体に相当し、式1において $R^1$ がメチル基であり、 $R^2$ が水素原子であるときの構造単位は $\alpha$ -メチルスチレン重合体に相当する。

【0012】式2による構造単位は、1, 4-ポリブタジエンの水添物に相当する。

【0013】式3において $R^3$ が水素原子であるときの構造単位は、式2と同様に1, 4-ポリブタジエンの水添物に相当し、さらに $R^3$ がメチル基であるときの構造単位は、1, 4-ポリイソブレンの水添物に相当する。

【0014】また、式4において $R^4$ がエチル基であるときの構造単位は1, 2-ポリブタジエンの水添物に相当し、 $R^4$ がイソプロピル基であるときの構造単位は1, 3-ポリイソブレンの水添物に相当する。

【0015】さらに、式5による構造単位は、ポリイソブチレンに相当する。

【0016】官能基含有ポリマーは、その基本骨格として、式1、式2、式3、式4、式5で示される構造単位のいずれをも含むことができ、この場合これらの構造配列は任意でよい。

【0017】官能基含有ポリマーの分子鎖の少なくとも片末端は、式6で示される構造単位からなる。

【0018】これらの構造は、例えば式6において $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ がともに水素原子のときは、式1、式2、式3、式4の構造単位を末端に持つポリマーにエチレンオキシドを付加させた官能基含有ポリマーに相当し、式6において $R^5$ 及び $R^6$ が水素原子、 $R^7$ 及び $R^8$ がメチル基のときは、式5の構造単位を持つポリマーに水を付加させた官能基含有ポリマーに相当する。

【0019】式6で示される構造単位は、片末端あるいは両末端に存在しており、1分子当たり平均0.6個以上

を有することが必要である。

【0020】式6で示される構造単位が1分子当たり平均0.6個よりも少ないと、官能基含有ポリマーとポリオレフィンとの熱可塑性樹脂組成物による成形品と極性ポリマーとの接着性の改良効果、塗装性の改良効果が不十分になる。

【0021】また本発明の熱可塑性樹脂組成物で使用する(a)成分の官能基含有ポリマーの数平均分子量は5,000～50,000の範囲であることが必要である。この官能基含有ポリマーの数平均分子量が5,000より小さい場合には、得られる熱可塑性樹脂組成物による成形品の力学強度が低下する。また官能基含有ポリマーの数平均分子量が50,000より大きくなると、熱可塑性樹脂組成物の加工性の改善効果が不十分となる。

【0022】ここで、(a)成分の官能基含有ポリマーにおいて、例えば片末端に水酸基を有するスチレン-イソブレン-スチレンからなるトリブロック共重合体のイソブレン部分の水添物は、以下に説明する方法により得られる。

【0023】例えば、スチレンモノマー、イソブレンモノマーをブチルリチウムを重合開始剤としてアニオン重合することにより、リビングポリマーを製造し、その重合体の活性末端にエチレンオキシドあるいはプロピレンオキシドなどを反応させて、スチレン-イソブレン-スチレンのトリブロック共重合体を得た後、水素添加することにより得ることができる。

【0024】次に、(b)成分であるポリオレフィンとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のホモポリマー、ブロック共重合体、ランダム共重合体等を使用し得る。

【0025】(b)成分であるポリオレフィンの使用量は、(a)成分100重量部に対して5～400重量部であることが必要である。(a)成分100重量部に対して(b)成分の使用量が5重量部より少ないと、得られる熱可塑性樹脂組成物による成形品の表面の粘着性が大きく、また、力学強度が不足するなどの問題が生ずる。また(a)成分100重量部に対して(b)成分の使用量が400重量部を超える場合には、得られる熱可塑性樹脂組成物による成形品の柔軟性が不十分になり、また極性ポリマーとの接着性が不足するなどの問題が生ずる。

【0026】本発明の熱可塑性樹脂組成物に配合される(c)成分としての可塑剤は、(a)成分100重量部当り、0～1000重量部であることが必要である。

【0027】(c)成分としての可塑剤が、(a)成分100重量部に対して1000重量部を超えると、熱可塑性樹脂組成物による成形品からの可塑剤のブリードアウトや、力学物性の低下等が生ずる。

【0028】可塑剤としては、例えばパラフィン系、ナ

フテン系、芳香族系、流動パラフィンなどの炭化水素油、落花生油、ロジンなどの植物油、リン酸エステル、塩素化パラフィンなどが挙げられる。

【0029】さらに、(d)成分としての充填剤は、(a)成分100重量部当り0~300重量部であることが必要である。(a)成分100重量部に対して(d)成分の充填剤が300重量部を超えると、熱可塑性樹脂組成物による成形品の力学物性の低下が顕著になる。

【0030】(d)成分としての充填剤は、例えば炭酸カルシウム、クレー、二酸化チタン、シリカ、カーボンブラック、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、デカブロモジフェニルオキシドなどが挙げられる。

【0031】さらに、本発明の熱可塑性樹脂組成物には、本発明の趣旨を損なわない範囲内で、必要に応じ、酸化防止剤、老化防止剤、ポリメチルスチレン、ポリイソ丁ジエンなどの熱可塑性樹脂等を任意に添加することができる。

【0032】また、本発明の趣旨を損なわない範囲内で、式6の構造単位を有しない(a)成分の構造を有するポリマーを添加することも可能である。

【0033】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、以上に説明した(a)官能基含有ポリマー、(b)ポリオレフィン、(c)可塑剤及び(d)充填剤を、ニーダー、バンバリー、1軸押出機、2軸押出機などの各種の混練・押出機で混練、押出することによって得られる。

【0034】この熱可塑性樹脂組成物は、例えばプレス成形、射出成形、押出成形、インフレーション成形、ブロー成形などにより、種々の形状の成形品に成形される。

### 【0035】

#### 【実施例】

##### 参考例1 (SEPS-OHの合成)

スチレンモノマー、イソブレンモノマーをsec-ブチルリチウムを開始剤としてシクロヘキサン中で逐次重合することにより、リビングポリマーを製造した後、重合体の活性末端に対して5倍モルのエチレンオキシドを添加することにより、分子鎖の片末端に-OH基を有するスチレン-イソブレン-スチレンのトリブロック共重合体を得た。

【0036】さらに、Ziegler系触媒を用い、水素雰囲気下でイソブレンブロックの水添を行なうことにより、スチレン-イソブレン-スチレンのトリブロック共重合体のイソブレン部分の水添物(SEPS-OH)を得た。

【0037】ゲルバー-ミエーションクロマトグラフィー(GPC)から求めたSEPS-OHの数平均分子量(Mn)は、95,000であった。

【0038】また、SEPS-OHの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルの測定により、1分子当たりの-OH基の数が0.

93個であることが確認できた。

【0039】構造単位は、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>がともに水素原子の式1で示される構造単位が30重量%、R<sup>3</sup>がメチル基の式3で示される構造単位が63重量%、R<sup>4</sup>がイソプロピル基の式4で示される構造単位が7重量%であった。

#### 【0040】参考例2 (HVIS-OHの合成)

スチレンモノマー、イソブレンモノマーをsec-ブチルリチウムを開始剤として、テトラメチルエチレンジアミンが存在するシクロヘキサン中で逐次重合することにより、リビングポリマーを製造した後、重合体の活性末端に対して5倍モルのエチレンオキシドを添加することにより、分子鎖の片末端に-OH基を有するスチレン-ビニルイソブレン-スチレンのトリブロック共重合体を得た。

【0041】さらに、Ziegler系触媒を用い、水素雰囲気下でビニルイソブレンブロックの水添を行なうことにより、スチレン-ビニルイソブレン-スチレンのトリブロック共重合体のビニルイソブレン部分の水添物(HVIS-OH)を得た。

【0042】ゲルバー-ミエーションクロマトグラフィー(GPC)から求めたHVIS-OHの数平均分子量(Mn)は、100,000であった。

【0043】また、HVIS-OHの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルの測定により、1分子当たりの-OH基の数が0.89個であることが確認できた。

【0044】構造単位は、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>がともに水素原子の式1で示される構造単位が20重量%、R<sup>3</sup>がメチル基の式3で示される構造単位が32重量%、R<sup>4</sup>がイソプロピル基の式4で示される構造単位が48重量%であった。

#### 【0045】参考例3 (HIB-OHの合成)

ブタジエンモノマー、イソブレンモノマーをsec-ブチルリチウムを開始剤としてシクロヘキサン中で逐次重合することにより、リビングポリマーを製造した後、重合体の活性末端に対して5倍モルのエチレンオキシドを添加することにより、分子鎖の片末端に-OH基を有するブタジエン-イソブレン-ブタジエンのトリブロック共重合体を得た。

【0046】さらに、Ziegler系触媒を用い、水素雰囲気下で炭素-炭素2重結合の水添を行い、水添ブタジエン-イソブレン-ブタジエンのトリブロック共重合体(HIB-OH)を得た。

【0047】ゲルバー-ミエーションクロマトグラフィー(GPC)から求めたHIB-OHの数平均分子量(Mn)は、100,000であった。

【0048】また、HIB-OHの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルの測定により、1分子当たりの-OH基の数が0.96個であることが確認できた。

【0049】構造単位は、式2で示される構造単位が3



た。

【0068】実施例1～5、比較例1～4

【表1】の所定欄に示す配合量(重量部)による組成物を、2軸押出機で混練した後、この混練物による成形品

を射出成形によって成形した。

【0069】

【表1】

実 施 例 配合物(重量部)	比 較 例					4
	1	2	3	4	5	
SEPS-OH	100	-	-	-	100	-
HVSIS-OH	-	100	-	-	-	-
HBIB-OH	-	-	100	-	-	-
HO-SiBS-OH	-	-	-	100	-	-
SEPS	-	-	-	-	100	-
HVSIS	-	-	-	-	-	-
HBIB	-	-	-	-	-	-
SiBS	-	-	-	-	-	-
ポリオレフィン(PP) *1	50	30	240	50	50	100
可塑剤(オイル) **	50	100	0	80	50	240
充填剤(炭酸カルシウム) **	60	0	0	0	0	50
(シリカ) **	0	0	0	0	15	0
(水酸化マグネシウム) **	0	0	0	100	0	0

\*1 ノーブレンMA-3 MI=11g/10分 (2.16kg, 230°C)  
 \*2 ダイアフルプロセスPW-380 バラフィン系プロセスオイル  
 \*3 真質炭酸カルシウム  
 \*4 ニッブシールVN-3  
 \*5 キスマ5B

【0070】得られた射出成形品の表面状態、力学物性、ポリアミドとの接着性の評価結果を【表2】に示す。

【0071】なお、ポリアミドとの接着性は、射出成形したダンベル状のポリアミド成形品のサンプルを1/2に切断したものを、射出成形機の金型内にインサート

し、実施例及び比較例の各熱可塑性樹脂組成物を射出成形することにより、ポリアミドと熱可塑性樹脂組成物とがダンベル中央部で接続したダンベル片を成形し、該成形品の引張強度を測定して評価した。

【0072】  
【表2】

成形品の諸物性	実施例					比較例			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
表面状態*	○	○	○	○	○	×	△	×	×
力学物性*									
引張り強度 [kg/cm <sup>2</sup> ]	9.2	10.5	22.0	7.5	8.0	5.0	10.0	21.0	4.2
伸度 [%]	57.0	81.0	10	61.0	60.0	43.0	81.0	8	39.0
硬度 [JIS A]	7.0	5.3	-	6.9	6.7	6.5	5.4	-	7.1
硬度 [ASTM D]	-	-	5.0	-	-	-	-	5.0	-
ポリアミドとの接着力*	5.4	3.3	1.4	4.8	3.9	1.2	0.9	0.3	0.7
[kg/cm <sup>2</sup> ]									

【0073】【表2】から、片末端あるいは両末端に水酸基を有する官能基含有ポリマーを含有しない熱可塑性樹脂組成物による成形品は、表面状態、力学強度、ポリアミドとの接着性がいずれも劣ることが分かる。

【0074】

【発明の効果】本発明の熱可塑性樹脂組成物によれば、接着性、塗装性、経済性、柔軟性、力学強度等に優れた特性を有する成形品が得られ、かつ、加工適性の良好な熱可塑性樹脂組成物になる。

\*6  
\*7  
\*8

目視により評価した。  
表面平滑性良、つやは：○>○>△>×：表面平滑性悪、つやはし  
引張条件は、JIS K 6301に準拠した。  
引張条件は、JIS K 6301に準拠した。